

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348553
(P2001-348553A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テ-マコ-ド ² (参考)
C 0 9 J 153/00		C 0 9 J 153/00	4 F 0 7 3
C 0 8 F 4/06		C 0 8 F 4/06	4 J 0 0 4
8/50		8/50	4 J 0 1 5
220/18		220/18	4 J 0 2 6
297/06		297/06	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-174227(P2000-174227)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年6月6日(2000.6.6)	(72) 発明者	山本 道治 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	諸石 裕 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74) 代理人	100079153 弁理士 栃▲ぎ▼元 邦夫
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物とその粘着シート類およびこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリレート系ポリマー成分を導入したプロツク共重合体を使用して、粘着特性の良好な粘着剤組成物を得る。

【解決手段】 (メタ) アクリレート系モノマーと(メタ) アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ) アクリレート系モノマー単独とを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、適宜の順にリビングラジカル重合して、(メタ) アクリレート-(メタ) アクリル酸系前駆ポリマー-プロツクAと(メタ) アクリレート系モノマー-プロツクBとが少なくとも2プロツク結合したプロツク共重合前駆体を生成し、ついで、上記ポリマー-プロツクAを(メタ) アクリレート-(メタ) アクリル酸系ポリマー-プロツクAに変換して、このポリマー-プロツクAと(メタ) アクリレート系ポリマー-プロツクBとが少なくとも2プロツク結合したプロツク共重合体を得、これを粘着剤組成物の主剤成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を主剤成分として含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 (メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAのガラス転移温度が0～70℃であり、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBのガラス転移温度が-70～-20℃である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 ブロツク共重合体は、A-B型またはA-B-A型のブロツク共重合体である請求項1または請求項2に記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 ①(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合前駆体を生成したのち、②上記の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を生成し、これを主剤成分として使用することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法。

【請求項5】 (メタ)アクリル酸前駆モノマーは、ターシヤルブチル(メタ)アクリレートである請求項4に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項6】 遷移金属と配位子の組み合わせは、Cu⁺¹-ビピリジン錯体である請求項4または請求項5に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項7】 ブロツク共重合前駆体を、酸触媒の存在下、加熱処理して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換する請求項4～6のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項8】 支持体上に請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる層を設けてなる粘着シート類。

【請求項9】 請求項4の①の方法によりブロツク共重合前駆体を生成したのち、このブロツク共重合前駆体に光酸発生剤を混合し、これを支持体上に塗布し、紫外線の照射後、加熱処理して、上記前駆体の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクA

を(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換して、支持体上に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を含有する粘着剤組成物の層を設けることを特徴とする粘着シート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を主剤成分として含有する粘着剤組成物と、これをシート状やテープ状などの形態とした粘着シート類と、これらの製造方法とにに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、包装用粘着テープ、塗装用マスキング用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求される用途に対して、溶剤型、エマルション型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やゴム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があつた。また、エマルション型の粘着剤では、ポリマー粒子が水中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要があり、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があつた。

【0004】ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマルション型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれています。たとえば、SIS(ステレン-イソブレン-ステレンブロツク共重合体)を主剤成分としたものが知られています。しかし、このようなブロツク共重合体を使用した粘着剤は、一般に、耐光性が良くなく、これを用いた製品の経日による性能劣化が問題となる。このため、上記耐光性を低下させる原因となるイソブレン系ポリマー成分に代えて、一般的に耐光性が良いことが知られている(メタ)アクリレート系ポリマー成分を導入して、上記問題のない粘着剤を得る試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ステレンと(メタ)アクリレート系モノマーとのランダム共重合体は、容易に合成可能であり、これを粘着剤の主成分とした例はみられるが、粘着特性の面で満足できるもの

は得られなかつた。一方、スチレンと(メタ)アクリレート系モノマーとのプロツク共重合体については、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法のいずれの重合法によつても、容易には得られず、これを粘着剤の主成分とした例はみられない。

【0006】本発明は、上記の事情に照らし、(メタ)アクリレート系ポリマー成分を導入したプロツク共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく生成して、従来のエマルジョン型のような経済性の問題、つまり、水分除去のための乾燥効率や省エネルギーなどの問題を生じずに、粘着力と凝集力を満足する、粘着特性にすぐれた粘着剤組成物、とくに曲面に対する粘着力な良好な粘着剤組成物と、その粘着シート類を得ることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対して、鋭意検討した結果、まず、スチレンと、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子からなる特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、適宜の順にリビングラジカル重合させると、従来では困難とされていたスチレン系ポリマープロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBとからなるA-B型やA-B-A型などのプロツク共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成できることを知り、これを主剤成分とした粘着剤組成物を、本発明の先行発明として、既に提案(特許出願)した。

【0008】本発明者らは、この先行発明をもとにし、さらに上記プロツク共重合体において、スチレン系モノマーに代えて、アクリル系粘着剤の改質用モノマーとして一般的である(メタ)アクリル酸を使用し、かつこれと(メタ)アクリレート系モノマーとの混合物を用いて、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマープロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBとからなるプロツク共重合体を生成し、これを粘着剤の主剤成分とすれば、先行発明と同等ないしそれ以上の粘着特性を発揮する、さらには(メタ)アクリル酸をランダムに共重合させたアクリル系ポリマーを主剤成分とした一般的のアクリル系粘着剤に比べてすぐれた粘着特性を発揮する粘着剤組成物が得られるものと考えた。しかし、上記のリビングラジカル重合において、重合性モノマーのひとつとして(メタ)アクリル酸を使用すると、これが活性化剤である遷移金属を失活させるためか、上記プロツク共重合体を生成させることができなかつた。

【0009】そこで、本発明者らは、この問題を克服するため、さらに検討を続けた結果、(メタ)アクリル酸を使用する代わりに、ターシヤルブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸前駆モノマーを使用し、これと(メタ)アクリレート系モノマーとの混合物

を用いて、この混合物と(メタ)アクリレート系モノマー単独とを、前記同様に適宜の順にリビングラジカル重合させると、上記のような失活の問題を起こすことなく、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマープロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBとからなるプロツク共重合前駆体を生成することができ、これをその後に酸触媒の存在下で加熱処理するなどして、上記(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマープロツクAを(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマープロツクAに変換すると、つまり上記前駆部分を分解して遊離のカルボキシル基を持つポリマープロツクAに変換すると、当初の目的とする(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマープロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBとからなるA-B型やA-B-A型などの各種タイプのプロツク共重合体を生成できるものであることがわかつた。

【0010】すなわち、この方法では、最初のリビングラジカル重合により、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じずに、容易にプロツク共重合前駆体を生成でき、またつぎのプロツク共重合体に変換する際にも、無溶剤または少量の溶剤の存在下で取り扱うことができ、このような方法で得られたプロツク共重合体を粘着剤組成物の主剤成分として使用すると、従来のエマルジョン型のような経済性の問題を生じることなく、しかも(メタ)アクリル酸を構成単位のひとつとした上記ポリマープロツクAの存在により架橋処理を施さなくても大きな凝集力を発揮し、この凝集力とともに粘着力をも満足する、また上記ポリマープロツクAが(メタ)アクリル酸だけでなく(メタ)アクリレートをも構成単位としているため、プロツク共重合体全体として破断伸びや破断強度の大きい強靭で粘り強いポリマー特性を示し、その結果として、曲面に対する粘着力な良好な粘着剤組成物が得られるものであることがわかつた。

【0011】本発明は、以上の知見をもとにして、完成されたものであり、その要旨とするところは、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマープロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBとが少なくとも2プロツク結合したプロツク共重合体を主剤成分として含有することを特徴とする粘着剤組成物があり、とくに上記の(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマープロツクAのガラス転移温度が0~70°Cであり、(メタ)アクリレート系ポリマープロツクBのガラス転移温度が-70~-20°Cである上記構成の粘着剤組成物、また上記のプロツク共重合体がA-B型またはA-B-A型のプロツク共重合体である上記構成の粘着剤組成物を提供できるものである。

【0012】また、本発明は、上記構成の粘着剤組成物の製造方法として、①(メタ)アクリレート系モノマー

と(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合前駆体を生成したのち、②上記の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を生成し、これを主剤成分として使用することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法を提供できるものである。

【0013】とくに、本発明は、上記の(メタ)アクリル酸前駆モノマーがターシヤルブチル(メタ)アクリレートである上記構成の粘着剤組成物の製造方法、また上記の遷移金属と配位子の組み合わせがCu⁺¹-ビビリジン錯体である上記構成の粘着剤組成物の製造方法、さらに上記のブロツク共重合前駆体を、酸触媒の存在下、加熱処理して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換する上記構成の粘着剤組成物の製造方法を提供できるものである。

【0014】また、本発明は、支持体上に上記構成の粘着剤組成物からなる層を設けてなる粘着シート類と、このような粘着シート類の製造方法として、前記①の方法によりブロツク共重合前駆体を生成したのち、このブロツク共重合前駆体に光酸発生剤を混合し、これを支持体上に塗布し、紫外線の照射後、加熱処理して、上記前駆体の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換して、支持体上に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を含有する粘着剤組成物の層を設けることを特徴とする粘着シート類の製造方法とを提供することができる。

【0015】なお、この明細書において、「粘着シート類」とは、接着業界において、広く使用されている粘着シート、粘着テープおよびこれらと類似の形状を有する各種の粘着製品(粘着ラベルなど)を総称したものである。

【0016】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、"Radical Polymerization Yielding Polymers with M_w/M_n ~ 1.05 by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerizat

ion" Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjasewskiらによる報告、"Controlled /Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process" Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 PCT/US96/03302, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、"Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methacrylate" Macromolecules, 1996, 29, 1070.などが知られている。

【0017】本発明者らは、このリビングラジカル重合法により、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用して、(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマー単独とを、適宜の順にリビングラジカル重合させることにより、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合前駆体、たとえばA-B型やA-B-A型などのブロツク共重合前駆体を、容易に生成できるものであると見い出した。

【0018】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物など)の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、Cu⁺¹-ビビリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0019】重合開始剤としては、α-位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1-フエニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、臭素または塩素を分子内に1個だけ有する1官能基型として、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フエニルエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシピル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシピル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシピルなどが挙げられる。また、臭素または塩素を分子内に2個有する2官能基型として、エチレンビス(2-ブロモ-2-メ

チルプロピオネート）などが挙げられる。

【0020】(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを構成させる重合性モノマーのひとつである(メタ)アクリレート系モノマーには、一般式(1)： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数2～14のアルキル基である)で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが用いられる。これらアルキルエステルの中でも、とくにn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレートなどの炭素数4～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。

【0021】また、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを構成させるもうひとつの中合性モノマーである(メタ)アクリル酸前駆モノマーは、重合時に活性化剤である遷移金属を失活させる心配がなく、しかも重合後に酸触媒により分解して遊離のカルボキシル基を生じせるものであればよく、たとえば、ターシヤルブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロビラニル(メタ)アクリレート、トリメチルシリル(メタ)アクリレートなどが用いられる。これらの(メタ)アクリル酸前駆モノマーの中でも、とくにターシヤルブチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

【0022】上記の(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物は、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換したのちのガラス転移温度が0～70℃、好適には10～60℃となるように、その組成が決定される。通常は、上記の(メタ)アクリレート系モノマー100重量部あたり、(メタ)アクリル酸前駆モノマーが40～400重量部、とくに好ましくは60～200重量部となるようにすると、上記ガラス転移温度の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAを生成しやすく、粘着力および凝集力などの粘着特性に好結果が得られやすい。

【0023】また、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを構成させる重合性モノマーである(メタ)アクリレート系モノマーとしては、前記した一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルと同様のもの、とくに、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレートなどの炭素数4～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。これらのモノマーは、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBのガラス転移温度が-70～-20℃、好ましくは-60～-30℃となるように、その組成が決定される。

【0024】(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを構成させる重合性モノマーとしては、上記の(メタ)アクリレートのほかに、これと共に重合可能な改質用モノマーを併用することもできる。具体的には、イソボルニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、(メタ)アクリロリイルモルホリン、ステレンやメチルスチレンなどのスチレン誘導体などが用いられる。これらの改質用モノマーは、良好な粘着特性を得るため、(メタ)アクリレート系モノマー全体の30重量%以下、好ましくは20重量%以下とし、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBのガラス転移温度が前記範囲となるようになるのがよい。

【0025】上記のリビングラジカル重合法において、重合開始剤として1官能基型のものを使用し、最初に、(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを生成し、つぎに(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えてこのモノマーの重合を続けて(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを生成すると、A-B型のブロツク共重合前駆体が得られる。また、上記重合後に再度(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で加えて重合を続けると、B-A-B型のブロツク共重合前駆体が得られる。同様に、その後、順次重合を続けることにより、B-A-B-A型、B-A-B-A-B型などの各種ブロツク共重合前駆体を得ることができる。また、上記と逆のモノマー順に重合させることにより、A-B型(本明細書ではB-A型とA-B型とは区別せず、両者を合わせてA-B型という)、A-B-A型、A-B-A-B型、A-B-A-B-A型などの各種ブロツク共重合前駆体を得ることができる。

【0026】なお、これらのリビングラジカル重合に際し、後のモノマーを加えるときは、先のモノマーの重合添加率が少なくとも90重量%、好ましくは95重量%以上となつた時点で、加えることが望ましい。

【0027】また、重合開始剤として1官能基型のものを使用して、上記とは異なる方法でA-B型のブロツク共重合前駆体を得ることもできる。この方法は、最初に(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを生成させるにあたり、その重合添加率が90重量%に満たない段階、通常40重量%以上90重量%未満の段階、とくに50～80重量%の段階で、(メタ)アクリル酸前駆モノマーだけを加えて重合させるものである。すなわち、この方法では、上記後のモノマーを加えたのちは、未反応状態の(メタ)アクリレート系モノマーと上記の(メ

タ) アクリル酸前駆モノマーとの共重合(ランダム)反応が起こり、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBと(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAとからなる、A-B型のブロツク共重合前駆体が得られるものである。

【0028】さらに、重合開始剤として2官能基型のものを使用して、たとえば、A-B-A型のブロツク共重合前駆体を得る場合は、最初に、(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを生成し、つぎに、(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えてこのモノマーの重合を続けて、上記ポリマーブロツクBの両側に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを生成させるようにすればよい。なお、この方法においても、後のモノマーである(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えるときは、先のモノマーである(メタ)アクリレート系モノマー単独の重合転化率が少なくとも90重量%、好ましくは95重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0029】また、これとは逆に、前記と同様に、先のモノマーである(メタ)アクリレート系モノマー単独の重合添加率が90重量%に満たない段階、通常40重量%以上90重量%未満の段階、とくに50~80重量%の段階で、(メタ)アクリル酸前駆モノマーだけを加えて重合させるようにしてもよい。この場合も、未反応状態の(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの共重合(ランダム)反応が起こり、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBの両側に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAが結合した、A-B-A型のブロツク共重合前駆体が得られる。

【0030】なお、これらのブロツク共重合前駆体において、1分子内に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAを2個またはそれ以上有するものであるときは、各ポリマーブロツクAは、モノマー組成が異なるポリマーブロツクA₁、A₂、A₃などで構成されていてもよい。また、同様に、1分子内に(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBを2個またはそれ以上有するものであるときも、各ポリマーブロツクBは、モノマー組成が異なるポリマーブロツクB₁、B₂、B₃などで構成されていてもよい。

【0031】さらに、これらの態様において、モノマー組成の差異が特性上明確であるときは、リビングラジカル重合のモノマー順を変更して、たとえば、B-A1-A2型、B-A1-A2-B型、B-A1-A2-B-A3型などや、A-B1-B2型、A-B1-B2-A型、A-B1-B2-A-B3型など、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクA

と(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが必ずしも交互に結合していない、3ブロツクないしそれ以上のブロツク共重合前駆体とすることも可能である。

【0032】上記のリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、重合性モノマー全体〔つまり、前記前駆ポリマーブロツクAを構成させる(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、前記ポリマーブロツクBを構成させる(メタ)アクリレート系モノマーとの合計〕に対して、通常0.01~1.0モル%、好ましくは0.1~2モル%の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属(ハロゲン化物などの形態)1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0033】このようなりビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剂量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によって経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0034】このようにして得られる少なくとも2ブロツクが結合したブロツク共重合前駆体において、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAの割合としては、上記前駆体全体の5~60重量%、好ましくは5~40重量%の範囲であるのがよい。(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAの割合があまりに多くなりすぎると、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAへの変換後に、粘着剤に要求される粘弹性に欠けるようになり、粘着剤として固すぎるポリマーとなるため、好ましくない。また、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAの割合があまりに少なすぎると、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAへの変換後に、粘着剤に必要な凝集力に劣るようになり、やはり好ましくない。

【0035】本発明において、このような少なくとも2ブロツクが結合したブロツク共重合前駆体は、これをブロツク共重合体に変換したのちの粘着特性や、塗布性の

点より、前駆体全体の数平均分子量が通常5,000～500,000の範囲、好ましくは10,000～200,000の範囲にあるのがよい。また、とくにすぐれた凝集力を得るため、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ボリマーブロツクAだけの数平均分子量が通常3,000以上であるのがよい。上記の数平均分子量とは、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味するものである。

【0036】本発明においては、上記のように、まず、①の方法として、リビングラジカル重合により(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ボリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ボリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合前駆体を生成し、ついで、②の方法として、上記の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ボリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ボリマーブロツクAに変換して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ボリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ボリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を生成する。ここで、②の方法において、上記の変換の方法は、とくに限定されないが、通常は、酸触媒の存在下、加熱処理する方法が好ましく用いられる。

【0037】このような方法としては、たとえば、(イ)ブロツク共重合前駆体を、反応を容易にするため、必要によりトルエンなどの有機溶剤で希釈し、これに、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部となる割合のスルホン酸型などのH⁺型イオン交換樹脂を加えて、加熱処理する方法、(ロ)上記方法において、H⁺型イオン交換樹脂に代え、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～5重量部となる割合のp-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機酸を使用する方法、(ハ)ブロツク共重合前駆体を、これと水とをともに溶解できる有機溶剤、たとえばテトラヒドロフランやジオキサンなどで希釈し、これに、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～5重量部となる割合の塩酸や硫酸などの無機酸を加えて、加熱処理する方法、(ニ)ブロツク共重合前駆体に光酸発生剤を加え、これに紫外線を照射してブレンステッド酸からなる酸触媒を発生させたのちに、加熱処理する方法などが挙げられる。

【0038】上記(ニ)の方法において、使用する光酸発生剤としては、ArN₂⁺Q⁻、Y₃S⁺Q⁻またはY₂I⁺Q⁻〔式中、Arはビス(ドデシルフェニル)基などのアリール基、Yはアルキル基または上記同様のアリール基、Q⁻はBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、SbCl₆⁻、HSO₄⁻、Clなどの非塩基性かつ求核性の陰イオンである〕で表されるジアゾ

ニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが好ましく用いられる。

【0039】具体的には、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロオクタフルオロエート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウム・トリフルオロメタンスルホオキソネート、トリフルオロメタンスルホオキソネート、ビフエニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルホオキソネート、フェニル(3-ヒドロキシペンタデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートおよびこれら成分を含む化合物などが挙げられる。また、上記の成分を含んでなる各種の混合物、たとえば、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品である東芝シリコーン(株)製の「UV-9380C」なども使用できる。

【0040】これら光酸発生剤の使用量は、ブロツク共重合前駆体100重量部あたり、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～2重量部とするのがよい。過少では反応性に乏しく、過多となると経済的に不利で、粘着特性も悪くなる。また、この光酸発生剤の存在下、紫外線を照射するには、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザなどの適宜の紫外線源を用いて行けばよい。照射量はとくに限定されないが、通常は50mJ～5J/cm²とするのがよい。その際、必要により、短波長側の紫外線をカットするフィルタ、バイレツクスガラス、ポリエチレンシートなどを使用してもよい。

【0041】上記(ニ)の方法は、支持体上に塗布したのちに、行うのが望ましい。すなわち、ブロツク共重合前駆体に光酸発生剤を加えた組成物を、支持体上に塗布し、これに紫外線を照射して、加熱処理することにより、支持体上に変換後のブロツク共重合体を含有する粘着剤組成物の層が設けられた粘着シート類を得ることができる。この際、使用するブロツク共重合前駆体は、変換後のブロツク共重合体とは異なり、分子内に遊離のカルボキシル基を含まないため、ポリマー粘度があまり上昇せず、塗布操作が容易となるという利点を有している。

【0042】上記(イ)～(ニ)のいずれの方法でも、酸触媒の存在下での加熱温度は、通常50℃以上するのが好ましく、とくに(イ)～(ハ)の方法などでは50℃以上で希釈溶剤の還流温度までの範囲を選択できる。しかし、あまりに高温になりすぎると、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ボリマーブロツクAの(メタ)アクリレート構成単位のエステル部分や(メタ)アクリレート系ボリマーブロツクBの上記同様のエステル部分が同時に分解するおそれがあるため、上記のいずれの方法においても、140℃以下とするのが

望ましく、とくに80~140°Cの範囲を選択するのが望ましい。

【0043】これらの方法による(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAの(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAへの変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)や¹³C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)などの機器分析手法にて確認することができる。また、上記の変換により、前駆部分が分解して脱離するターシヤルブチル基などは、イソブテンガスなどとなつて反応系外に飛散するため、変換後のポリマー中に上記分解物が残さとして混入する心配はとくにない。

【0044】このようにして得られるブロツク共重合体は、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAが(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換される以外は、ブロツク共重合前駆体と同じ分子構造をとり、上記前駆体に応じたA-B型やA-B-A型などの各種タイプのブロツク共重合体から構成されている。たとえば、A-B型は、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが結合した構造をとり、また、A-B-A型は、(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBの両側に(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAが結合した構造をとる。

【0045】これら各種タイプのブロツク共重合体において、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAの割合は、ブロツク共重合前駆体の場合と同様に、ブロツク共重合体全体の5~60重量%、とくに好ましくは5~40重量%の範囲にあり、またその分子量は、ブロツク共重合前駆体の場合と同様に、前記方法で測定される数平均分子量が通常5,000~500,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。

【0046】このような(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体は、上記ポリマーブロツクAにおけるカルボキシル基同志の水素結合力に起因する擬似架橋構造のためか、これを粘着剤組成物の主剤成分としたときに、これになんらの架橋処理を施さなくても、それ自体で大きな凝集力を示して、粘着力と凝集力を高度に満足する、すぐれた粘着特性を発揮する。また、上記ポリマーブロツクAの(メタ)アクリレート構成単位により、ブロツク共重合体全体として破断伸びや破断強度の大きい強靭で粘り強いポリマー特性を示して、曲面に対する粘着力をも満足するものとなる。

【0047】なお、上記擬似架橋構造については、ブロツク共重合体をシート状に加工し、TEM(透過型電子顕微鏡)により観察すると、約100~300Å程度の

大きさの上記ポリマーブロツクAからなるミクロドメイン構造を有していることより、確認できる。本発明のブロツク共重合体としては、前記各種タイプの中でも、上記の擬似架橋構造とこれに基づく前記した粘着特性の点から、A-B型またはA-B-A型のブロツク共重合体であるのがとくに望ましい。

【0048】本発明の粘着剤組成物は、上記のように(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を主剤成分とした使用したものであつて、上述のように、これを架橋処理する必要はとくにないが、より高温での保持力を達成するなどの目的で、必要により、従来と同様の架橋処理を施すこともできる。また、この粘着剤組成物には、上記の主剤成分のほかに、必要により、粘着付与樹脂、充填剤、老化防止剤、顔料などの一般の粘着剤組成物に配合される各種の添加剤を含ませることができる。

【0049】本発明の粘着シート類は、支持体の片面または両面に、上記の粘着剤組成物を塗布し、これを必要により乾燥することにより、厚さが片面で通常10~100μmとなる粘着剤組成物からなる層を設けて、テープ状やシート状などの形態としたものである。支持体には、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などが用いられる。片面塗布の場合は、これら支持体の裏面にあらかじめ離型処理を施しておいてもよい。また、支持体上に粘着剤組成物を塗布する手段としては、ホットメルトコーナ、コンマロール、グラビアコーナ、ロールコーナ、キスコーナ、スロットダイコーナ、スクイズコーナなどが用いられる。

【0050】なお、ブロツク共重合前駆体を前記(ニ)の方法で変換する場合、既述のとおり、上記前駆体に光酸発生剤を混合した組成物を支持体上に塗布し、これに紫外線を照射したのち、加熱処理して、支持体上に(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体を主剤成分として含有する粘着剤組成物の層を設けて、粘着シート類とすることができる。

【0051】以上のように、本発明においては、特定のブロツク共重合体を主剤成分として用いた粘着特性にすぐれる粘着剤組成物とその粘着シート類ならびにこれらの製造方法を提供するものであるが、同時に、上記特定のブロツク共重合体として、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2ブロツク結合したブロツク共重合体自体とその製造方法をも提供できるものである。また、このブロツク共重合体は、前記したポリマー特性を利用した粘着剤以外の用途

として、粘着性ポリマーフィルム（各種基材フィルム）などにも利用できる。

【0052】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下の実施例で用いたプロツク共重合前駆体(1)～(7)と、参考例で用いたプロツク共重合前駆体(8)と、さらに比較例で用いたランダム共重合体(9)は、それぞれ、下記の製造例1～7、参考製造例1および比較製造例1により、製造したものである。

【0053】これらの製造例において、大部分は市販の原料を用いたが、重合開始剤には、下記の方法で合成した2-プロモ-2-メチルプロピオニ酸2-ヒドロキシエチル（以下、2-H2MPNという）とエチレンビス（2-プロモ-2-メチルプロピオネート）（以下、EBMPという）を、使用した。

【0054】<2-H2MPNの合成>過剰のエチレングリコール44m1（788ミリモル）、トリエチルアミン100m1（717ミリモル）およびピリジン20m1（200ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン800m1および2-ブロモイソブチリルブロミド150g（652ミリモル）を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500m1を加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500m1でも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を蒸留法（87～90°C/0.25mmHg）で精製して、目的物である2-H2MPNを得た。この2-H2MPNの収率は、88g（64重量%）であつた。

【0055】<EBMPの合成>無水エチレングリコール12m1（215ミリモル）およびピリジン10m1（100ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン350m1および2-ブロモ-2-メチルプロピオニ酸ブロミド75g（326ミリモル）を発熱反応を抑えるため氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500m1を加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500m1でも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、シリカゲルクロマトグラフィー法（展開溶剤：酢酸エチル／ヘキサン=1/1混合溶剤）で精製して、目的物であるEBMPを得た。このEBMPの収率は、52g（67重量%）であつた。

【0056】製造例1

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプ

タムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g（1,000ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで7時間重合した。重合率（加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割った値；以下、同じ）が70重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g（234ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去（60°C）して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(1)を製造した。

【0057】製造例2

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート89.6g（700ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで8時間重合した。重合率が95重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g（234ミリモル）とn-ブチルアクリレート38.4g（300ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去（60°C）して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(2)を製造した。

【0058】製造例3

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g（1,000ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで6時間重合した。重合率が

60重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60°C)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(3)を製造した。

【0059】製造例4

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g(6.91ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg(3.06ミリモル)を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg(1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで9時間重合した。重合率が80重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60°C)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(4)を製造した。

【0060】製造例5

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン0.53g(3.39ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅2

20mg(1.53ミリモル)を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを323mg(1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで7時間重合した。重合率が70重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60°C)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B型のブロツク共重合前駆体(5)を製造した。

【0061】製造例6

ターシヤルブチルアクリレートの添加量を45g(351ミリモル)とした以外は、製造例1と同様の手法により、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(6)を製造した。

【0062】製造例7

ターシヤルブチルアクリレートの添加量を15g(137ミリモル)とした以外は、製造例1と同様の手法により、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(7)を製造した。

【0063】上記の製造例1～7にて製造した各ブロツク共重合前駆体(1)～(7)について、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)およびポリマー分散度(M_w/M_n)を測定した。結果は、表1に示されるとおりであつた。分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

【0064】

表1

	ブロツク共重合前駆体の試料番号	M_n ($\times 1,000$)	M_w ($\times 1,000$)	M_w/M_n
製造例1	ブロツク共重合前駆体(1)	89.0	190.0	2.13
製造例2	ブロツク共重合前駆体(2)	82.3	155.0	1.89
製造例3	ブロツク共重合前駆体(3)	86.4	193.0	2.23
製造例4	ブロツク共重合前駆体(4)	84.2	175.0	1.99
製造例5	ブロツク共重合前駆体(5)	96.1	150.0	1.56
製造例6	ブロツク共重合前駆体(6)	97.2	201.2	2.07
製造例7	ブロツク共重合前駆体(7)	79.9	122.2	1.53

【0065】参考製造例1

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレー

ト128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g(6.91ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅4

40 mg (3.06ミリモル)を加え、反応系を100°Cに加熱し、重合開始剤としてEBMPを550 mg (1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100°Cで12時間重合した。重合率が95重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30 g (234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60°C)して、ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAとn-ブチルアクリレートポリマーブロツクBとからなる、A-B-A型のブロツク共重合前駆体(8)を製造した。このブロツク共重合前駆体(8)は、数平均分子量 [M_n] が 90.3 × 1,000、重量平均分子量 [M_w] が 253.0 × 1,000 であり、ポリマーの分散度 [M_w/M_n] が 2.80 であった。

【0066】比較製造例1

メカニカルスター、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、アクリル酸10 g (13.9ミリモル)、n-ブチルアクリレート43 g (33.0ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3 g (3.84ミリモル) および酢酸エチル400 ml の混合物を投入し、これにアゾビスイソブチロニトリル0.5 g を加え、反応系を60°Cで5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60°C)して、ランダム共重合体(9)を製造した。このランダム共重合体(9)は、数平均分子量 [M_n] が 60.9 × 1,000、重量平均分子量 [M_w] が 185.3 × 1,000 であり、ポリマーの分散度 [M_w/M_n] が 3.04 であった。

【0067】実施例1

A-B-A型のブロツク共重合前駆体(1) 40 g をトルエン40 ml で希釈し、これにH⁺型イオン交換樹脂 (ION EXCHANGE INDIA社製の「インディオン130」) 4 g を添加し、これを120°Cで2時間加熱攪拌して、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-アクリル酸前駆ポリマーブロツクA (n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクA) をn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロツクAに変換して、A-B-A型のブロツク共重合体(1)を生成した。イオン交換樹脂を減圧ろ去し、粘着剤溶液を得た。この粘着剤溶液を、ギヤツプ200 μmのアプリケータにより、厚さが25 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗布し、120°Cで5分間加熱乾燥して、粘着シートを作製した。また、これとは別に、シリコーンコーティングした剥離紙の上に、上記と同様に塗布し、加熱乾燥して、引張試験用フィルムを作製した。

【0068】実施例2

A-B-A型のブロツク共重合前駆体(1) 40 g をトルエン40 ml で希釈し、これにp-トルエンスルホン酸水和物0.8 g を添加し、これを110°Cで2時間加熱還流しながら攪拌して、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAをn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロツクAに変換して、A-B-A型のブロツク共重合体(1)を生成した。p-トルエンスルホン酸水和物を減圧ろ去し、トリエチルアミンで中和して、粘着剤溶液を得た。この粘着剤溶液を用いて、以下、実施例1と同様にして、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0069】実施例3

A-B-A型のブロツク共重合前駆体(1) 4 g をトルエン4 ml で希釈し、これに、光酸発生剤としてフェニル-(3-ヒドロキシペンタデシルフェニル)ヨードニアウム・ヘキサフルオロアンチモネートの50重量%メチルエチルケトン溶液80 mg を加えて、溶液とした。これをギヤツプ200 μmのアプリケータにより、厚さが25 μmのPETフィルムの上に塗布し、120°Cで5分間加熱乾燥したのち、高圧水銀灯により、室温で紫外線を1.3 J照射し、さらに130°Cで5分間加熱処理することにより、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロツクAをn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロツクAに変換して、A-B-A型のブロツク共重合体(1)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、粘着シートを作製した。また、これとは別に、シリコーンコーティングした剥離紙の上に、上記と同様に塗布し、加熱乾燥、紫外線照射および加熱処理して、引張試験用フィルムを作製した。

【0070】実施例4

光酸発生剤として、東芝シリコーン(株)製の「UV-9380C」〔前出のビス(ドデシルフェニル)ヨードニアウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品〕を60 mg 使用した以外は、実施例3と同様にして、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0071】実施例5～10

A-B-A型のブロツク共重合前駆体(1)に代えて、表2に示すように、ブロツク共重合前駆体(2)～(7)を使用した以外は、実施例3と同様にして、PETフィルムおよびシリコーンコーティングした剥離紙の上にA-B-A型やA-B型のブロツク共重合体(2)～(7)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、6種の粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0072】

表2

	プロツク共重合前駆体の試料番号	生成プロツク共重合体の試料番号
実施例5	プロツク共重合前駆体(2)	プロツク共重合体(2)
実施例6	プロツク共重合前駆体(3)	プロツク共重合体(3)
実施例7	プロツク共重合前駆体(4)	プロツク共重合体(4)
実施例8	プロツク共重合前駆体(5)	プロツク共重合体(5)
実施例9	プロツク共重合前駆体(6)	プロツク共重合体(6)
実施例10	プロツク共重合前駆体(7)	プロツク共重合体(7)

【0073】参考例1

A-B-A型のプロツク共重合前駆体(1)に代えて、A-B-A型のプロツク共重合前駆体(8)を使用した以外は、実施例3と同様に処理して、PETフィルムおよびシリコーンコーティングした剥離紙の上に、ターシヤルブチルアクリレートポリマー-プロツクAがアクリル酸ポリマー-プロツクAに変換されて、このアクリル酸ポリマー-プロツクAとn-ブチルアクリレートポリマー-プロツクBとからなる、A-B-A型のプロツク共重合体(8)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0074】比較例1

ランダム共重合体(9)を酢酸エチルに30重量%濃度に溶解し、これをギヤツプ200μmのアプリケータにより、厚さが25μmのPETフィルムおよびシリコーンコーティングした剥離紙の上に塗布し、120°Cで5分間加熱乾燥して、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0075】上記の実施例1～10、参考例1および比

較例1の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力（クリープ）を測定した。これらの測定結果は、表3に示されるとおりであつた。

【0076】<粘着力>粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25°Cで、300mm/分の速度で引き剥がし（180°ピール）、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0077】<凝集力>粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40°Cまたは80°Cで500gの荷重をかけて、1時間あたりの落下距離を測定した。なお、落下距離が大きいほど凝集力（クリープ）が小さいことが知られており、1mm以上の場合は、粘着剤として実用的とはいえない。

【0078】

表3

	プロツク共重合体 またはランダム共 重合体の種類	粘着力 (N/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)	
			40°C	80°C
実施例1	プロツク共重合体(1)	4.8	0.33	0.54
実施例2	プロツク共重合体(1)	3.9	0.29	0.48
実施例3	プロツク共重合体(1)	5.8	0.26	0.34
実施例4	プロツク共重合体(1)	5.6	0.28	0.34
参考例1	プロツク共重合体(8)	6.9	0.20	0.34
実施例5	プロツク共重合体(2)	6.0	0.30	0.35
実施例6	プロツク共重合体(3)	8.6	0.46	0.70
実施例7	プロツク共重合体(4)	4.5	0.16	0.25
実施例8	プロツク共重合体(5)	7.7	0.36	0.66
実施例9	プロツク共重合体(6)	2.6	0.10	0.22
実施例10	プロツク共重合体(7)	4.8	0.38	0.50
比較例1	ランダム共重合体(9)	4.9	0.82	1mm以上

【0079】つぎに、上記の実施例1～10、参考例1および比較例1の各引張試験用フィルムについて、下記の方法により、引張試験を行い、破断強度および破断伸びを測定した。これらの測定結果は、表4に示されるところであつた。

【0080】<引張試験>引張試験用フィルムの厚さt(μm)を測定したのち、30mm角に切断し、これを円筒状に丸めて、長さ30mmのサンプル片を作製した。こ

れを引張試験機を用いて、25°Cで50mm/分の速度で引張り、そのときの応力を求めた。サンプル片が伸び切れた時点の伸びを破断伸び、そのときの応力の値を断面積($0.03 \times t \text{ mm}^2$)で割った値を破断強度とした。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0081】

表4

	プロツク共重合体 またはランダム共 重合体の種類	破断強度 (N)	破断伸び (%)
実施例1	プロツク共重合体(1)	5. 2	1, 380
実施例2	プロツク共重合体(1)	4. 9	1, 250
実施例3	プロツク共重合体(1)	6. 0	1, 510
実施例4	プロツク共重合体(1)	5. 7	1, 480
参考例1	プロツク共重合体(8)	1. 8	910
実施例5	プロツク共重合体(2)	5. 9	1, 620
実施例6	プロツク共重合体(3)	3. 5	3, 500
実施例7	プロツク共重合体(4)	4. 1	1, 250
実施例8	プロツク共重合体(5)	4. 0	2, 460
実施例9	プロツク共重合体(6)	8. 2	1, 600
実施例10	プロツク共重合体(7)	4. 2	3, 960
比較例1	ランダム共重合体(9)	0. 1	>5, 000

【0082】上記の表3および表4から、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとからなるプロツク共重合体を使用した実施例1～10の各粘着シートは、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートとのランダム共重合体を使用した比較例1の粘着シートに比べて、粘着力および凝集力をともに満足する、すぐれた粘着特性が得られ、また(メタ)アクリル酸ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとからなるプロツク共重合体を用いた参考例1の粘着シートに比べ、プロツク共重合体の引張特性(破断強度および破断伸び)にすぐれているため、曲面に対する粘着力にも好ましい結果が得られることがわかる。

【0083】

【発明の効果】以上のように、本発明は、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2プロツク結合したプロツク共重合前駆体を、リビングラジカル重合法により、無溶剤または少量の溶剤を用いて生成したのち、上記のポリマーブロツクAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAに変換して、この(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロツクAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロツクBとが少なくとも2プロツク結合したプロツク共重合体を生成させ、これを粘着剤組成物の主剤成分としたことにより、従来のような安全性や経済性の問題を生じず、また架橋処理を施すことなく、粘着力および凝集力を満足する、しかも曲面に対する粘着力をも満足する、すぐれた粘着特性を示す粘着剤組成物とその粘着シート類を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	コード(参考)
C 08 J 7/00	C E Y	C 08 J 7/00	C E Y 4 J 100
	3 0 1		3 0 1
	3 0 4		3 0 4
C 09 J 7/02		C 09 J 7/02	Z

(72) 発明者 中野 史子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 土井 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

F ターム(参考) 4F073 AA32 BA18 CA45 EA37 EA38
EA61 EA62 EA65 GA01
4J004 AA10 AB01 CA06 CC02 EA06
FA08
4J015 EA03 EA04 EA05 EA06 EA09
4J026 HA11 HA20 HA28 HA32 HA39
HA50 HB11 HB32 HB39 HB45
HB48 HB49 HB50 HE01 HE02
4J040 DM001 GA07 GA11 GA14
GA22 JA02 JB05 LA06 LA08
MA02 MA10 MB04 MB06 MB10
NA02 NA05 NA06 PA23 PA35
4J100 AB01Q AB02Q AL03P AL03Q
AL04P AL05P AL08Q AL10Q
AL34Q AL36Q AM02Q AM15Q
AM19Q AQ08Q BA16H BA72Q
BC07Q BC53Q BC79Q CA04
CA25 CA31 DA01 DA25 FA03
FA08 FA19 GC02 HA35 HA61
HC04 HC69 HE21 HE32 HE41
JA05